

09/831931

REC'D 08 DEC 1999
WIPO PCT

DK 99 / 631
h



Kongeriget Danmark

Patentansøgning nr. PA 1998 01497

Indleveringsdag: 17 nov 1998

Ansøger: Forskningscenter Risø
Frederiksborgvej 399
DK-4000 Roskilde

Herved bekræftes følgende oplysninger:

Vedhæftede fotokopier er sande kopier af følgende dokumenter:

- Beskrivelse, krav, sammendrag og tegninger indleveret på ovennævnte indleveringsdag.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Erhvervsministeriet
Patentdirektoratet



TAASTRUP 06 okt 1999

Lizzi Vester

Lizzi Vester
Afdelingsleder

Chas. Hude

Patenter · Varemærker · Mønstre

70462

Si/Ben

P. ans. nr.

Modtaget PD

17 NOV. 1998

P. ER
Tage Nørgaard •
Ulrik Nørgaard •
Hans P. Mathiesen •
Jørgen Søger •
Ole Thierry Carstensen •
Knud Findsen •
Henrik Zeuthen-Aagaard •
Ulla C. Klinge •
Peter Kim Jensen •
Birgitte Stephensen •
Erik Lichtenberg •
Jimmy Schlyter •
Bent Christensen •
Henrik Dylmer
Peter Englev •
Susanne Nord sekretariat
Kirsten M. Jensen årsafgifter
UNDERSØGELSER
Åse Damm

VAREMÆRKER
OG MØNSTRE
Kaj L. Henriksen •
Claus Hyllinge •
Birgitte Waagepetersen •
Henrik Jespersen •
Christian Kragelund
Janne Bjerregaard
Peter Larsen •
Nanil Price konsulent
Inge Petersen formueiser
Sonja Nielsen overdragelser
ØKONOMI/EDB
Steffen Hussen

• Medlem af De Danske
Patentagenters Forening
• European Patent Attorney
• European Trade Mark
Attorney

Forskningscenter Risø
Frederiksborgvej 399
4000 Roskilde

Elektrokemisk celle:

Chas. Hude A/S
H.C. Andersens Boulevard 33
DK-1553 København V

Telefon
(+ 45) 33 15 45 14
E-mail
chashude@inet.uni-c.dk

Telefax
(+ 45) 33 15 45 35 (Pat.)
(+ 45) 33 15 51 08 (Vm.)

Telex
19 538 hude dk -

Girobank: 500-0599
Bank: Unibank 5501-5010120700
SE/MOMS: DK 12938179
A/S reg.nr. 179.446

Opfindelsen angår en elektrokemisk celle, såsom en SOFC celle, omfattende en nikkelbaseret elektrodestruktur, eksempelvis i form af en Ni/YSZ anode, hvor der er tilsat Mn.

Fra JP 5-190183 er det kendt at tilsætte Mn til Ni/YSZ-anoden i en mængde på 5-50 metalatom% af anodematerialet. En fordel herved er, at anodens reaktionsmodstand (R_p) 5 derved reduceres.

Formålet med nærværende opfindelse er at anvise, hvorledes reaktionsmodstanden R_p vil kunne reduceres yderligere, samt hvordan yderligere fordele i form af øget lednings-
evne og begrænset katalytisk aktivitet kan opnås.

En elektrokemisk celle af den indledningsvis nævnte art er ifølge opfindelsen ejendum-
10 melig ved, at den tilsatte mængde Mn udgør 0,5-5 metalatom%, fortrinsvis 1-4 metal-
atom%, især 2-3 metalatom%.

En elektrokemisk celle kan fremstilles ved at påføre elektroder på en bærende elektrolyt eller elektrolyt på en bærende elektrode. Cellen kan fremstilles ved mellemliggende sintringer eller sintres, når flere eller alle komponenter er samlet.

15 En elektrokemisk celle bestående af en elektrolyt (også kaldet en membran) i kontakt med to elektroder af given sammensætning, hvoraf mindst en udsættes for en gasblanding, som er reducerende i forhold til luft, finder anvendelse i flere sammenhænge. I det følgende gives fire eksempler på, hvor en sådan nikkelbaseret elektrodes elektrokemiske, elektriske og katalytiske egenskaber er afgørende for cellens effektivitet.

20 i) En fastoxid brændselscelle (SOFC) er en katalytisk celle, som i hovedsagen består af en elektrolyt med anode og katode på modstående sider. Som anode anvendes i vid udstrækning en nikkel-elektrolyt komposit. Elektrolytten er oftest en Y-doteret ZrO_2 (YSZ). Anoden fremstilles oftest ved sintring i luft, hvorfor NiO bruges. Under drift reduceres NiO til Ni i den reducerende anodegas, brændselscellen kan fødes med gas

(f.eks. brint eller methan) og producere strøm, eller drives med strøm og spalte f.eks. vand eller kuldioxid.

ii) Til kemisk syntese ved fuld eller delvis oxidation af en forbindelse (f.eks. methan, ethan, eller methanol) kan en elektrokemisk reaktor anvendes. Reaktoren kan være baseret på elektrokemiske celler med to elektroder, hvoraf i hvert fald den ene (den aktive elektrode) katalyserer oxidationen. Denne elektrode kan typisk være nikkelbaseret.

5

iii) Til fremstilling af f.eks. syntesegas ved delvis oxidation af f.eks. methan kan der anvendes en oxygenseparationsmembran. Denne membran kan være en tæt elektrolyt som ovenfor nævnt, eller en elektrolyt, som er tilføjet elektronisk ledningsevne (internt kortsluttet), hvorpå en nikkelbaseret elektrode katalyserer oxidationen. En reaktant f.eks. ilt, vand eller kuldioxid kan iblandes den reducerende gas eller ilt kan tilføres på ionform igennem membranen. Denne proces kan drives elektrisk ved at sende en strøm gennem cellen (tæt elektrolyt), eller cellen kan være internt kortsluttet (elektrolyt med elektronledningsevne).

10

iv) Som sensor til måling af gassers sammensætning.

15

I de fire tilfælde i)-iv) er den nikkelbaserede elektrode utsat for en reducerende atmosfære, hvor en fuld eller delvis oxidation eller reduktion af en reaktant finder sted. Den elektrokemiske celles grundlæggende funktion er således, at oxidere f.eks. methan, brint eller kulmonooxid under afgivelse af elektrisk strøm, eller at drive processen modsat ved

20 at påtrykke en strøm og spalte f.eks. vand til brint og ilt.

Elektrodens effektivitet er typisk defineret ved følgende tre værdier: A) det til elektrodeprocessen knyttede effektab, B) elektrodens elektriske ledningsevne og C) elektrodens katalytiske aktivitet.

Det følgende omhandler disse egenskaber for nikkelbaserede elektroder eller katalytisk aktive emner, som finder anvendelse i en brændselscelle, en elektrokemisk reaktor, på en oxygenseparationsmembran eller lignende.

Definition af problemstilling

5 A) For at forbedre den elektrokemiske celles ydeevne og reducere prisen er man interesseret i at reducere det til elektrodeprocessen knyttede effekttab ($W_{TAB} = R_p i^2$), i det følgende udtrykt ved reaktionsmodstanden R_p (også kaldet polarisationsmodstanden). Det har vist sig, at en Ni/YSZ komposit elektrode funktionelt (men ikke nødvendigvis fremstillingsmæssigt) kan opdeles i to zoner med forskellige primære funktioner. Fra den tæt 10 sintrede elektrolyt og i en afstand af op til af størrelsesordenen $10-20 \mu\text{m}$ er elektroden elektrokemisk aktiv, dvs. her omsættes reaktanter ved oxidation eller reduktion og under frigivelse eller optagelse af elektroner. Til dette lag knytter sig en lavest opnåelig reaktionsmodstand R_p for den pågældende elektrode.

15 B) Den overliggende elektrodestruktur tjener primært til kontaktering og som elektronleger, idet omsætning af reaktanter i det aktive lag kun sker i det omfang, elektroner kan ledes til eller fra elektroden. Denne ledningsevne bliver væsentlig, idet der i den elektrokemiske celles tekniske udformning kan være en vis afstand (af størrelsesordenen mm eller mere) imellem elektrodens kontaktpunkter til den struktur, som etablerer den elektriske kontakt til cellen.

20 C) For en SOFC som drives på naturgas eller methan bør den endotherme dampreformersreaktion af optimeringshensyn foregå på eller nær den aktive celle, hvor der udvikles varme. På grund af nikkels kraftige katalytiske egenskaber vil dampreformingen på en nikkelbaseret elektrokemisk celle typisk ske over de første få mm af elektroden nær gas-inlet, hvorved denne del af systemet afkøles kraftigt. Dette afsted 25 kommer termiske gradienter i systemet med risiko for brud. Man er derfor interesseret i at kunne dæmpe aktiviteten af en given mængde nikkel i elektroden med hensyn til

katalytisk omsætning af kulbrinter. Denne interesse knytter sig til hele elektrodestrukturen og først og fremmest til den overliggende elektrodededel, der varetager elektrodens ledningsevne, da det er denne del som udgør den største nikkeloverflade.

Kendt teknik

5 A) Den komposite Ni/YSZ elektrode til SOFC har været genstand for adskillige optimeringsstudier m.h.t. mikrostruktur, partikelstørrelsесforhold, sintringstemperatur og mængdeforholdet mellem de to materialer. Der er i litteraturen ikke fundet Ni/YSZ komposit anoder med lavere reaktionsmodstand R_p end $0,10-0,15 \Omega\text{cm}^2$ ved 1000°C i brint med ca. 3 % vand.

10 Der er opnået lavere R_p ved at anvende ruthenium i stedet for nikkel, men ruthenium er forholdsvis dyrt og vanskeligt at bearbejde til formålet.

I stedet for den typiske ZrO_2 baserede elektrolyt kan der anvendes en blandet leder (baseret på f.eks. PrO_x , CeO_2), hvorved R_p sænkes. Ingen er råmaterialerne relativt dyre.

B) Kravet om en høj ledningsevne for elektroden kan tilgodeses ved at anvende en
15 Ni/YSZ komposit med et højt Ni-indhold, eller ved at sintre elektrodestrukturen ved en høj temperatur, således at nikkelpartiklerne bringes i god kontakt. Det er imidlertid ikke fordelagtigt at have et alt for højt nikkelindhold, da elektrodens termiske udvidelseskoefficient (TEC) herved øges og fjerner sig fra elektrolytens, både i oxideret og i reduceret tilstand. Endvidere er det demonstreret, at revner forårsaget af forskellen i TEC
20 lettere forplanter sig imellem elektroden og den tætsintrede elektrolyt, når sintringstemperaturen er højere. Endelig bør Ni-indholdet være lavt for at minimere spænding i strukturen i tilfælde af utilsigtet oxidation af elektrodens nikkelindhold under drift.

C) Der kendes ikke nogen teknisk anvendelig metode til sænkning af nikkels katalytiske egenskaber, bortset fra en sænkning af nikkelindholdet/nikkeloverfladen, hvilket generelt

påvirker elektrodens polarisationsmodstand R_p og den elektriske ledningsevne i negativ retning.

Sammendrag af opfindelsen

Ovennævnte tre problemer A)-C) kan i væsentlig grad afhjælpes ved at tilsætte MnO_x

5 til den nikkelbaserede elektrode eller det nikkelbaserede katalytiske emne. Her og i det følgende anvendes benævnelsen MnO_x om alle tænkelige forbindelser, som kan tilføre grundstoffet Mn, idet der under normale driftsforhold for disse strukturer kun vil forekomme Mn-oxider eller et blandet metaloxid indholdende Mn.

Ved hjælp af de i krav 2 angivne træk afhjælpes problemerne B) og C).

10 Opfindelsen skal nærmere forklares i det følgende under henvisning til tegninger, hvor

fig. 1 viser et skematisk tværsnit af en symmetrisk elektrokemisk celle, bestående af en elektrolyt og to ens elektroder, hvor hver elektrode er opbygget af tre elektrodelag,

fig. 2 de elektriske forbindelser til den symmetriske celle, anvendt til karakterisering af elektrodernes polarisationsmodstand R_p .

15 fig. 3 forsøgsdata i form af et impedansspektrum efter korrektion for elektrodeareal. Elektrodens polarisationsmodstand R_p , udgør ca. 2/3 af afstanden mellem kurvens akseskæringer på abscissen.

fig. 4 et ækvivalentkredsløb anvendt til kurvetilpasning af forsøgsdataene i fig. 3; L er en induktans, R_s seriel modstand i elektrolytten, R_1 og R_2 udgør tilsammen polarisationsmodstanden R_p , mens R_d er diffusionsmodstand i gassen over elektroderne. Q er konstantfaseelement, som repræsenterer en ikke-ideel kapacitans tilknyttet de angivne modstande,

fig. 5 et snit gennem af en halvcelle til karakterisering af elektrodens in-plane lednings-evne. Et øvre elektrodelag af given tykkelse er lagt ovenpå en elektrolyt med et aktivt elektrodelag. Tykkelsen af det aktive elektrodelag er fortrinsvist mindre end $20\mu\text{m}$.

fig. 6 en afbildning af kontaktering for karakterisering af in-plane ledningsevne i et øvre elektrodelag på en halvcelle som vist i fig. 5. Platintråde omviklet isolerende aluminarør presses imod elektrodefloden af en vægtbelastning. Platintrådene udgør fire kontakter i et kvadratisk arrangement, hvorimellem ledningsevnen af tynde lag kan måles,

fig. 7 en principskitse af en opstilling til måling af katalytisk aktivitet af et pulveriseret elektrodelag. En gasblanding etableres med massestrøms ventiler og føres successivt igennem følgende elementer via rør: En bobleflaske med vand på et termostatstyret oliebad, hvorved vandindholdet af gassen øges, en pulveriseret katalysator på en seng af inert materiale i et opvarmet U-formet kvartsrør, hvor en katalytisk reaktion foregår, en kuldefælde, hvor gassens vandindhold nedbringes, og en gaschromatograf, hvor gassens sammensætning analyseres.

15 fig. 8 måledata, katalytisk aktivitet udtrykt som reformeringshastighed som funktion af indholdet af MnO_x , angivet som metalatom% Mn i elektrodelaget.

fig. 9 et tværsnit af en elektrokemisk celle, hvor en elektrolyt er påført to katodelag på den ene side og to anodelag på den anden side.

20 fig. 10 et tværsnit af eksperimentel kontaktering af en celle som vist i fig. 9. Cellens elektrodeflader påføres usintrede kontaktlag på både anode og katode, disse lag sikrer kontakten til et vævet platinnet som påføres begge elektrodeflader.

Fig. 11 et tværsnit af en opstilling i en ovn til elektrisk karakterisering af en elektrokemisk celle. En kontakteret elektrokemisk celle som vist i fig. 10 er monteret imellem gasfordelingsplader med ribber og huller, disse gasfordelingsplader er igen monteret

imellem to sæt koncentriske aluminarør. Gasser tilføres elektroderne gennem de ydre rør og fjernes gennem de indre rør.

fig. 12 måledata, arealkorrigerede strømspændings kurver for hhv. kantspænding V_K og centerspænding V_C . Cellens DC modstand beregnes som den negative gennemsnits-hældning over hele det målte interval.

Tilsætning af MnO_x til hhv. det aktive elektrodelag som fortrinsvis udgør mindre end $20\mu m$, og det overliggende lag som kan være af en given tykkelse, er dokumenteret ved en række eksempler.

- Polarisationsmodstanden R_p målt ved $850^\circ C$ og $1000^\circ C$ i brint med 3% vand for en Ni/YSZ cermet anode er nedbragt ved tilsætning af MnO_x ved 1) imprægnering af en sintret elektrode, 2) ved påføring på elektrolytoverfladen før påføring og sintring af elektroden, og 3) ved iblanding i anodeopslæmningen før påføring og sintring. Ved $850^\circ C$ er R_p nedbragt fra $105 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ til $59 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$, og ved $1000^\circ C$ er R_p nedbragt fra $79 \Omega\text{cm}^2$ til $20 \Omega\text{cm}^2$.
- 10 - Den elektroniske ledningsevne af et Ni/YSZ elektrodelag er ved tilsætning af MnO_x øget fra 14 til 390 S/cm ved $20^\circ C$ og fra 2.5 til 60 S/cm ved $1000^\circ C$.
- Den katalytiske aktivitet af et Ni/YSZ cermet elektrodelag for dampreformering af methan er ved tilsætning af MnO_x reduceret fra 0.3 til $0.005 \mu\text{molmin}^{-1}\text{g}^{-1}$.
- 20 - Polarisationsmodstanden R_p af en Ni/YSZ anode på en elektrokemisk celle er ved tilsætning af MnO_x til anoden nedbragt fra $0.25 \Omega\text{cm}^2$ til højest $0.08 \Omega\text{cm}^2$ ved $850^\circ C$.

I det følgende uddybes eksemplerne:

Reduktion af R_p for Ni-baseret elektrode

Elektroderne påføres elektrolytten ved luftbåren sprøjtning af en partikelsuspension, men andre teknikker, såsom silketrykning og pensling kan også anvendes. Suspensionen tilvejebringes i opløsningsmidlet ethanol ved hjælp af dispergenten polyvinylbutyral,

- 5 men andre opløsningsmidler og dispergenter kan også komme på tale. En elektrode består af et eller flere lag, hvortil kan anvendes partikelsuspensioner med forskellige sammensætninger. En passende partikelstørrelsesfordeling og homogenitet opnås ved kugleformaling af suspensionen. Efter påsprøjtning af en eller flere partikelsuspensioner sintres elektroden. Elektroden kan desuden tilføres additiver ved påføring af mellemlig-
10 gende lag eller efterimprægnering med opløste salte eller suspensioner.

Til illustration af effekten af at tilføje MnO_x til Ni-baserede elektroder er der fremstillet en referenceelektrode uden MnO_x og testeletroder med MnO_x - se tabel 1A. Elektroderne er påført begge sider af sintrede 8YSZ (ZrO_2 doteret med 8 mol% Y_2O_3) elektrolytter 1 - se fig. 1. Elektrolytterne 1 har en tykkelse på 160-180 μm . De fremstillede celler er

- 15 fragmenteret i tilnærmedesvis kvadratiske emner med et areal på ca. $0,1-0,2 \text{ cm}^2$ og monteret imellem fire platintråde 6 med to på den centrale del af hver elektrodeflade - se fig. 2. Cellerne placeres i en ovn i en kontrolleret atmosfære af brint fugtet med 3% vand ved $25^\circ C$. Cellernes impedans måles ved impedansspektroskopi ved åben spænding ($\eta=0$) ved $850^\circ C$ og $1000^\circ C$. En sådan måling er gengivet i fig. 3.

- 20 En kurvetilpasning af impedansmålingerne blev foretaget ved hjælp af programmet "Equivalent Circuit", idet et ækvivalent kredsløb blev tilpasset forsøgsdata. Ækvivalentkredsløbet består af kapacitancer C, induktanser L, resistanser R og konstantfaseelementer Q.

- 25 Det ækvivalente kredsløb, som anvendes til kurvetilpasningen er vist i fig. 4, hvor L er en induktion, som også dækker over fasefejl i måleudstyret ved høje frekvenser, R_s er en seriel modstand bestående hovedsageligt af modstand i elektrolytten, R_1 & Q_1 og R_2 & Q_2 svarer til begrænsende trin i elektrodereaktionen, medens R_D & Q_D svarer til gasfa-

se diffusionsmodstanden uden for anodestrukturen. Reaktionsmodstanden R_p beregnes herefter for elektroden som

$$R_p = (R_1 + R_2) \cdot A \cdot 1/2$$

hvor A er cellens areal, og faktoren $1/2$ skyldes, at begge de to elektroder på cellen
5 bidrager til målingen.

Table 1A

Emmetype	Det første lags sammensætning, metalatom %	Sintring og tykkelse	Efterfølgende lags sammensætning, metalatom %	Sintring og tyk- kelse	R_p , 850 °C, mΩcm ²	R_p , 1000 °C, mΩcm ²
Referenceemne	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	1300 °C/2h 15µm	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	2 x 1300 °C/2h 35µm	105	79
Imprægnering efter sintring	65.8 % NiO, 31.8 % 8YSZ, 2.4 % MnO ₂ □	1300 °C/2h 15µm	65.8 % NiO, 31.8 % 8YSZ 2.4 % MnO ₂ □	2 x 1300 °C/2h 35µm	86	20
Additiv på elektrolytoverfl ade	64.4 % NiO, 31.0 % 8YSZ, 4.6 % MnO ₂ &	1300 °C/2h 10µm	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	2 x 1300 °C/2h 37µm	74	43
Additiv i anodelag	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ, 2.1 % MnO ₂ #	1300 °C/2h 5-6µm	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	2 x 1300 °C/2h 50µm	59	66

□ Mn tilsat som oplosning af Mn(Ac)₂ · 4H₂O ved imprægnering af den sintrede elektrodestruktur.

& Mn tilsat som oplosning af Mn(Ac)₂ · 4H₂O malet på elektrolyt før sprøjning af første anodelag.

Mn tilsat som oplosning af Mn(NO₃)₂ · 4H₂O i partikelsuspensionen som udgør det første elektrodelag.

Forbedret ledningsevne af Ni/doteret ZrO_2 -baseret elektrode

Ledningsevnen i elektrodens plan kan være en begrænsende faktor for elektrodens ledningsevne, såfrem afstanden mellem kontaktpunkter til den omgivende kontakterende struktur er større end tykkelsen af elektrodestrukturen. Dette er ofte tilfældet, hvor der

5 kræves gasadgang til elektroden. En elektrokemisk celle med en nikkelbaseret aktiv elektrode af ringe tykkelse (under $20 \mu m$) vil typisk skulle påføres et nikkelbaseret lag for at sikre en tilstrækkelig in-plane ledningsevne.

Et sådant komposit elektrodelag kan påføres ved sprøjtning af en partikelsuspension som ovenfor nævnt. Andre teknikker kan også komme på tale. Efter påføring af en eller flere

10 partikelsuspensioner kan strukturen evt. sintres.

Til dokumentation af MnO_x 's positive indflydelse på in-plane ledningsevnen af et komposit nikkel-baseret elektrodelag er to Ni/8YSZ (ZrO_2 doteret med 8 mol% Y_2O_3) elektrodelag fremstillet med og uden MnO_x . Sammenligningen fremgår af tabel 1B. Elektrodelagene er sprøjtet på $10-20 \mu m$ tynde Ni/8YSZ anoder på 8YSZ elektrolytter -

15 se fig. 5.

De fremstillede halvceller er fragmenteret i emner af et areal på ca. $1-2 \text{ cm}^2$, og fire Pt punktkontakter er etableret ved vægtbelastede Pt tråde 6 viklet om aluminarør 7 - se fig.

6. Emnet placeres i en ovn i en atmosfære af 9% brint i nitrogen med 3% vand, og opvarmes til $1000^\circ C$. Elektrodelagets 8 ledningsevne σ (ved $1000^\circ C$) bestemmes ved en
20 kvadratisk fire-punkts måling (Van der Pauw) teknik, som er kalibreret på et metallegeme med velkendt ledningsevne.

Efter ovennævnte karakterisering er emnerne afkølet under reducerende forhold, og deres ledningsevne ved stuetemperatur $\sigma(20^\circ C)$ er bestemt ved en traditionel lineær fire-punkts ledningsevne måling.

Table 1B

Emnetype	Elektrodelagets sammen- satning, metalatom%	8YSZ partikelsørrelse	Sintering	$\sigma(20^\circ\text{C})$, S/cm	$\sigma(1000^\circ\text{C})$, S/cm
Referencemne	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	20 % 0.3-0.4 μm 80 % 10-50 μm	1250°C/2h	470	50
testemne	64.0 % NiO, 31.9 % 8YSZ, 4.1 % MnO_2 #	20 % 0.3-0.4 μm 80 % 10-50 μm	1250°C/2h	1060	150
Referencemne	67.5 % NiO, 32.5 % 8YSZ	40 % 0.3-0.4 μm 60 % 10-50 μm	1250°C/2h	14	2.5
testemne	64.0 % NiO, 31.9 % 8YSZ, 4.1 % MnO_2 #	40 % 0.3-0.4 μm 60 % 10-50 μm	1250°C/2h	390	60

Tilsat som $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Katalytisk aktivitet af Ni-baseret elektrode

For nikkel-baserede elektroder og katalytiske emner, hvor en elektronisk ledningsevne skal opretholdes, medens den katalytiske aktivitet af nikkel skal begrænses, er det ikke muligt at reducere nikkelmængden væsentligt under 30% i en porøs struktur.

5 I stedet kan den katalytiske aktivitet af tilstedevarende nikkel reduceres. I det følgende er det dokumenteret, at denne reduktion af katalytisk aktivitet for nikkel vil kunne frembringes ved tilsetning af MnO_x . En finkornet Ni/8YSZ (ZrO_2 doteret med 8 mol % Y_2O_3) baseret struktur er fremstillet ved at blande NiO , 8YSZ og en vandbaseret binder med vand til en viskøs masse, at valse denne masse til en plade af en tykkelse på 1 mm og sintre denne plade ved $1350^{\circ}C/8$ timer. En række af sådanne plader er fremstillet ved at iblænde forskellige mængder $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. De undersøgte sammensætninger fremgår af tabel 1C. De sintrede plader knuses i en morter, og ved sigtning er fraktionen på 0,4-1,0 mm udtaget og undersøgt som katalysator for dampreformering af methan.

15 Katalysatoren iblandes kvartssand i forholdet 1:5. Denne blanding placeres på en seng af rent kvartssand i et U-formet kvartsrør ($\varnothing_i=5$ mm), gennem hvilket en gasblanding føres til en gaschromatograf - se fig. 7. Gasblandingen etableres ved blanding af rene gasser gennem termiske massestrømsmålere, gassen fugtes efterfølgende med vand i en bølleflaske 9 på et termostatstyrede oliebad 10. Gassen holdes efterfølgende på en højere temperatur, indtil den har passeret katalysatoren 11, for at hindre kondensering. Kvartsrøret 12 placeres i en ovn 13, og prøven opvarmes til $900^{\circ}C$ i et flow af 9% brint i nitrogen. Prøven stabiliseres et døgn i ren brint med ca. 3% vand (mætning ved $25^{\circ}C$) og køles derefter til $850^{\circ}C$. Gassen i røret skiftes til 67% methan + 33% vand (mætning ved $88^{\circ}C$). Når gassen har passeret katalysatoren 11, kondenseres hovedparten af vandet ud i en kuldefælde 15 ($8^{\circ}C$), og sammensætningen af den resterende gasmængde undersøges i en gaschromatograf 16. Gaschromatografen 16 (HP 5890 Series II) er udstyret med en 6 fod Porapak Q kolonne, en detektor, som mäter termisk kapacitet (TCD), samt en HP3396A integrator. Den reformerede del af methangassen R_{CH_4} beregnes ud fra en kulstofbalance i gassen, som forlader katalysatoren 11,

$$R_{CH_4} = (C_{CO_2} + C_{CO}) / (C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_4})$$

hvor C_x angiver koncentration af hhv. methan (C_{CH_4}), kuldioxid (C_{CO_2}) og kulmonooxid (C_{CO}). R_{CH_4} normeres i forhold til den afvejede mængde Ni/8YSZ katalysator og indgangsgassens sammensætning og hastighed i røret, som omslutter katalysatoren 11,

5 hvorefter reformeringshastigheden i $\mu\text{mol min}^{-1}\text{g}^{-1}$ er givet. De beregnede værdier baseret på målingerne er vist i fig. 8.

Tabel 1 C

Emnetype	Katalysatorens sammensætning, metalatom%	Sintring
Referenceemne	67,4% NiO, 32,6% 8YSZ	1350 °C/8h
Testemne	65,0% NiO, 31,4% 8YSZ, 3,6% MnO ₂ #	1350 °C/8h
Testemne	63,5% NiO, 30,6% 8YSZ, 5,9% MnO ₂ #	1350 °C/8h

tilsat som $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

Demonstration af elektrokemisk celle

Til effektproduktion fra en brændselsgas og luft kan en elektrokemisk celle (fig. 9) med

15 MnO_x fremstilles på følgende måde:

- En tæt 8YSZ (ZrO_2 doteret med 8 mol% Y_2O_3) elektrolyt af en tykkelse på $170\mu\text{m}$ fremstilles ved sintring ved 1350°C efter foliestøbning.
- En partikelsuspension indeholdende 55,8 w/o 8YSZ og 44,2 w/o NiO påsprøjtes den ene elektrolytside (anodesiden) og sintres ved $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$, hvorved der opstår et porøst lag af en tykkelse på ca. $15\mu\text{m}$.
- En anden partikelsuspension indeholdende 42,6 w/o 8YSZ og 53,6 w/o NiO og 3,8 w/o MnO_2 (3,9 metalatom%) tilsat i form af $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ påsprøjtes i to omgange oven på det først påførte lag på anodesiden og sintres efter hver påsprøjning ved $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$, hvorefter det udgør et porøst lag af en tykkelse på ca. $35\mu\text{m}$.

- En tredje partikelsuspension indeholdende 40 w/o 3YSZ og 60 w/o $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.90}Mn_{1.10}O_3$ sprøjtes på den anden side af elektrolytten (katodesiden) og sintres ved $1100^\circ C/2h$, hvorefter det udgør et porøst lag af en tykkelse på ca. $10 \mu m$.
- 5 - En fjerde partikelsuspension indeholdende $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.90}Mn_{1.10}O_3$ sprøjtes ovenpå den aktive katode i to lag, som hver sintres ved $1100^\circ C/2h$, hvorefter den udgør et porøst lag af en tykkelse på ca. $30 \mu m$.

Cellens ydeevne karakteriseres som følgende - se fig. 10.

- Anodesiden påføres et kontaktlag i form af en NiO suspension som påsprøjtes i et lag af en tykkelse på ca. $50 \mu m$ og som ikke sintres.
- 10 - Katodesiden påføres et kontaktlag i form af et $75 \mu m$ tykt foliestøbt lag, som pålægges ved opblæsning i ethanol, og som ikke sintres.
- Cirkulære vævede Pt net af et areal på $10,0 \text{ cm}^2$ monteres symmetrisk på begge elektrodeoverflader.

Cellen er herved effektivt kontakteret over hele elektrodeoverfladen via platinnettene.

- 15 Cellen med kontaktering monteres mellem to plane gasfordelingsplader med huller og ribber, som sikrer gasadgang til elektroderne. Cellen og kontakteringen og gasfordelingspladerne monteres mellem to sæt aluminarør i en ovn - se fig. 11. Cellen opvarmes til en temperatur på $1050^\circ C$. Temperaturen måles ved hjælp af termoelementer 1 mm over cellens centrum.
- 20 Katodesiden fødes med luft, medens anodesiden fødes med brint fugtet med 1,2 % vand ved $11^\circ C$, gasserne tilføres gennem de ydre rør og fjernes gennem de indre rør. Spændingen over cellen kan måles ved elektrodernes kant V_K og centrum V_C gennem strømfrie ledninger. Der trækkes strøm på cellen gennem platinnettene og separate ledninger ved at belaste med eksterne modstande, og en strøm-spændingskurve, som vist i fig. 12, kan

optages. Den negative hældning af strøm-spændingskurven udgør cellens DC modstand, i dette tilfælde omkring $0.63 \Omega \text{cm}^2$ vurderet konservativt over hele det målte interval.

Cellens DC modstand omfatter a) elektrolytmodstand (estimeret $0.35 \Omega \text{cm}^2$ for $170 \mu\text{m}$ 8YSZ ved 850°C , b) katodens reaktionsmodstand (estimeret til $0.20 \Omega \text{cm}^2$ som det bedst 5
målte for denne type katode), c) anodens reaktionsmodstand, og d) modstand i cellens kontaktering. Bidrag d) kan ikke måles separat, og antages her at være $0.00 \Omega \text{cm}^2$. Herefter resterer højest $0.08 \Omega \text{cm}^2$ af cellens DC modstand, som kan tilskrives den Ni-baserede anode, som er tilført MnO_x .

Referenceceller fremstilles på samme måde bortset fra 1), at der ikke er tilsat MnO_x og 10
2) de to yderste anodelag er sintret ved $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ for at sikre ledningsevne i stedet for kun $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ og 3) katoden er sintret ved 1300°C . Disse referenceceller giver ved en identisk test i bedste fald en DC modstand på $1.00 \Omega \text{cm}^2$. Deraf kan en anode reaktionsmodstand på $0.25 \Omega \text{cm}^2$ udledes på samme måde, gældende for Ni-baserede anoder uden tilsætning af MnO_x .

P A T E N T K R A V

1. Elektrokemisk celle, såsom en SOFC celle, omfattende en nikkelbaseret elektrodestruktur, eksempelvis i form af en Ni/YSZ elektrode, hvor der er tilsat Mn, k e n d e -
 5 t e g n e t ved, at den tilsatte mængde Mn af den del af elektroden, som strækker sig mindre end $20 \mu\text{m}$ fra elektrolytten, udgør 0,5-5 metalatom%, fortrinsvis 1-4 metalatom%, især 2-3 metalatom%.

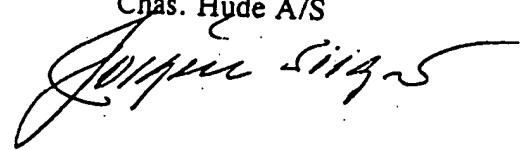
2. Elektrokemisk celle ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den tilsatte mængde Mn i den del af elektroden som fortrinsvis er mere end $20 \mu\text{m}$ fra elektrolytten, udgør
 10 0,5-10 metalatom%, fortrinsvis 1-6 metalatom%, især 4-5 metalatom%.

3. Bærende struktur baseret på Ni til kontaktering og fysisk understøttelse af en elektrokemisk celle eksempelvis i form af en Ni/YSZ cermet til en SOFC, hvor der er tilsat Mn, k e n d e - t e g n e t ved, at den tilsatte mængde Mn udgør 0,5-10 metalatom%, fortrinsvis 2-6 metalatom%, især 4-5 metalatom%.

15

for Forskningscenter Risø

Chas. Hude A/S



17 NOV. 1998

SAMMENDRAG

Elektrokemisk celle såsom en SOFC celle omfattende en nikkelbaseret elektrodestruktur, eksempelvis i form af en NI/YSZ anode, hvor der er tilsat Mn. Ifølge opfindelsen udgør den tilsatte mængde Mn af den del af anoden som strækker sig mindre end $20 \mu\text{m}$ fra elektrolytten 0,5-5 metalatom%. Derved forøges elektrodens effektivitet der typisk er defineret ved det til elektrodeprocessen knyttede effektab, elektrodens elektriske ledningsevne og elektrodens katalytiske aktivitet.

Fig. 9

Modtaget PD

17 NOV. 1998

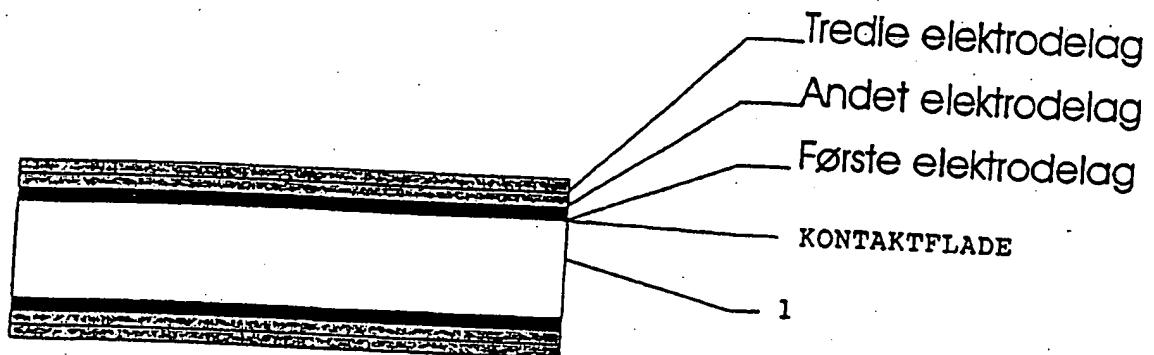


Fig 1

Modtaget PD

17 NOV. 1998

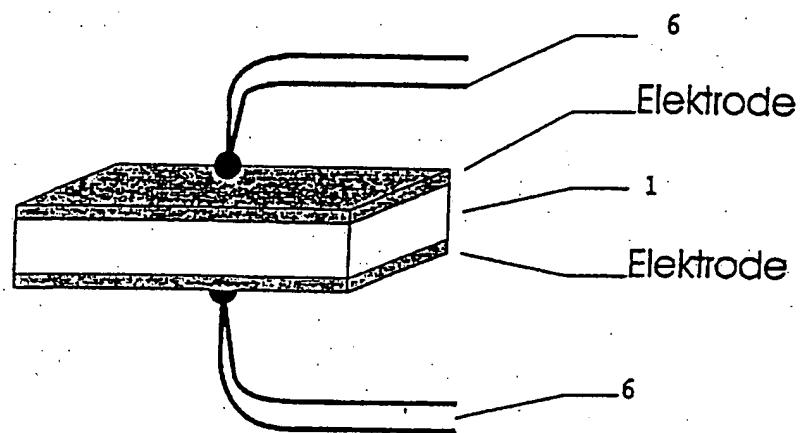


Fig 2

Modtaget PD

17 NOV. 1998

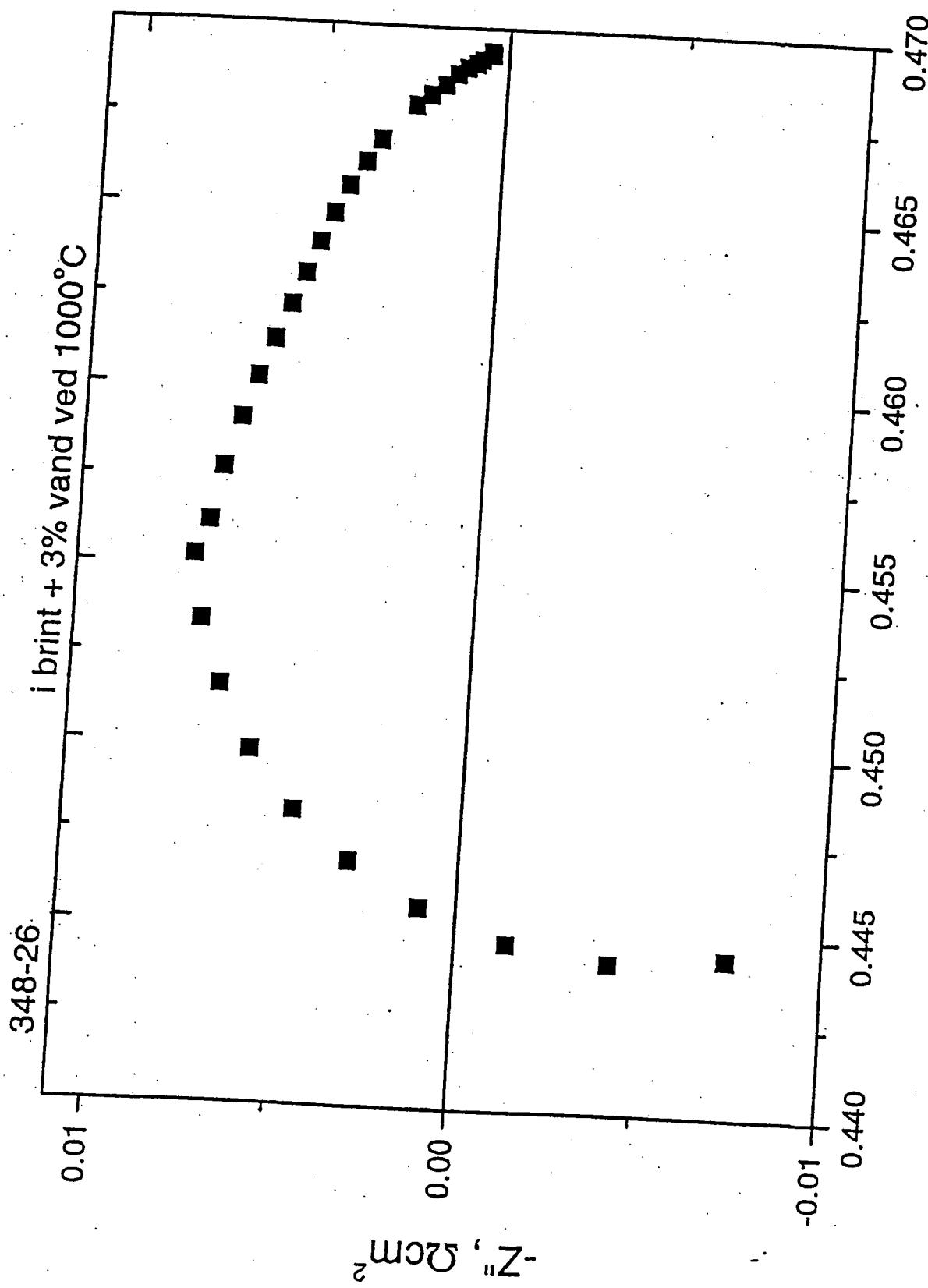


Fig 3

Modtaget PD

17 NOV. 1998

$$- \leftarrow R_S - [Q_1]^{R_1} H [Q_2]^{R_2} H [Q_D]^{R_D} - \rightarrow$$

Fig. 4

Modtaget PD

17 NOV. 1998

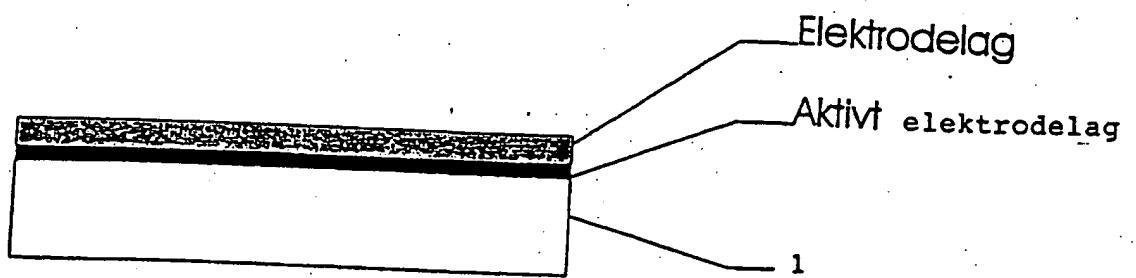


Fig 5

Modtaget PD

17 NOV. 1998

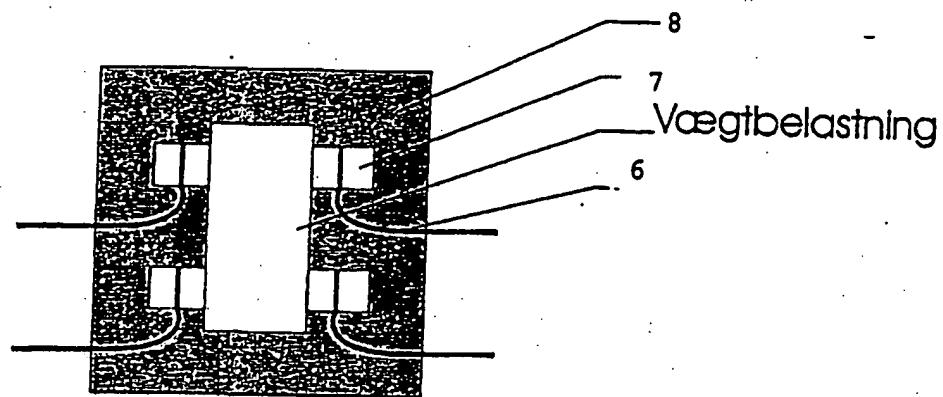


Fig 6

Modtaget PD
17 NOV. 1998

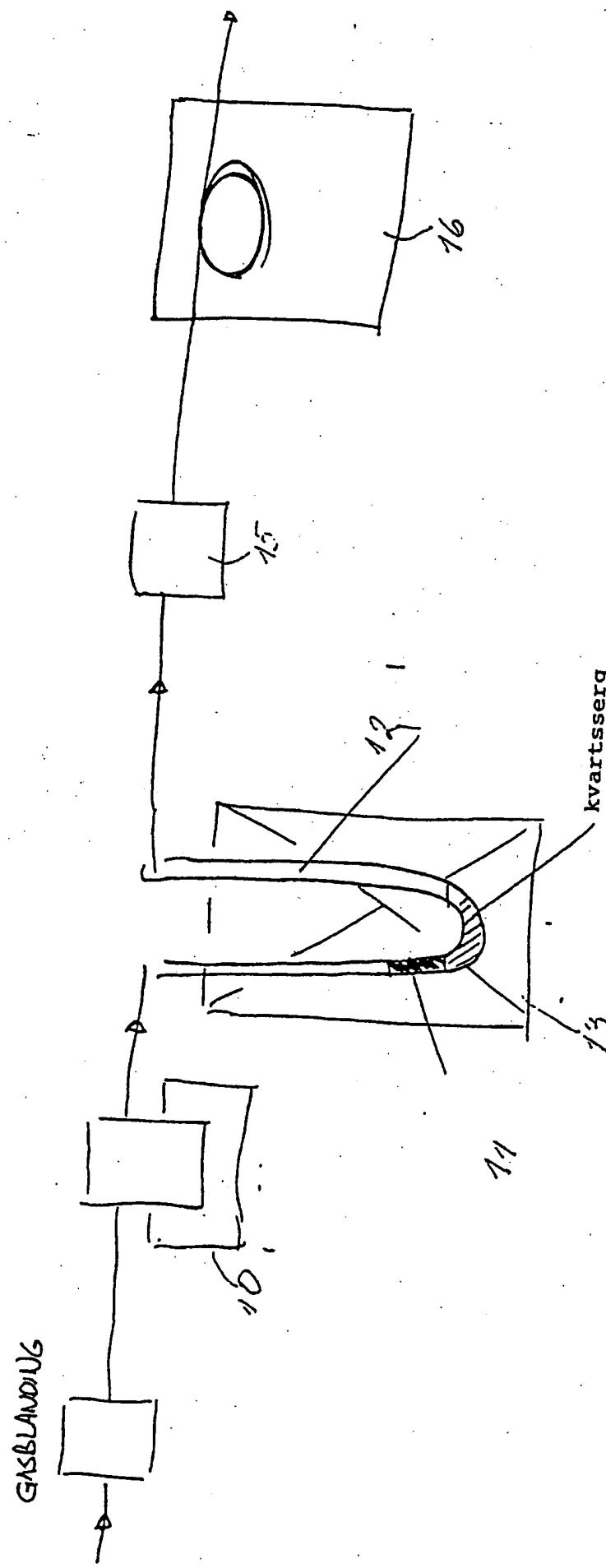
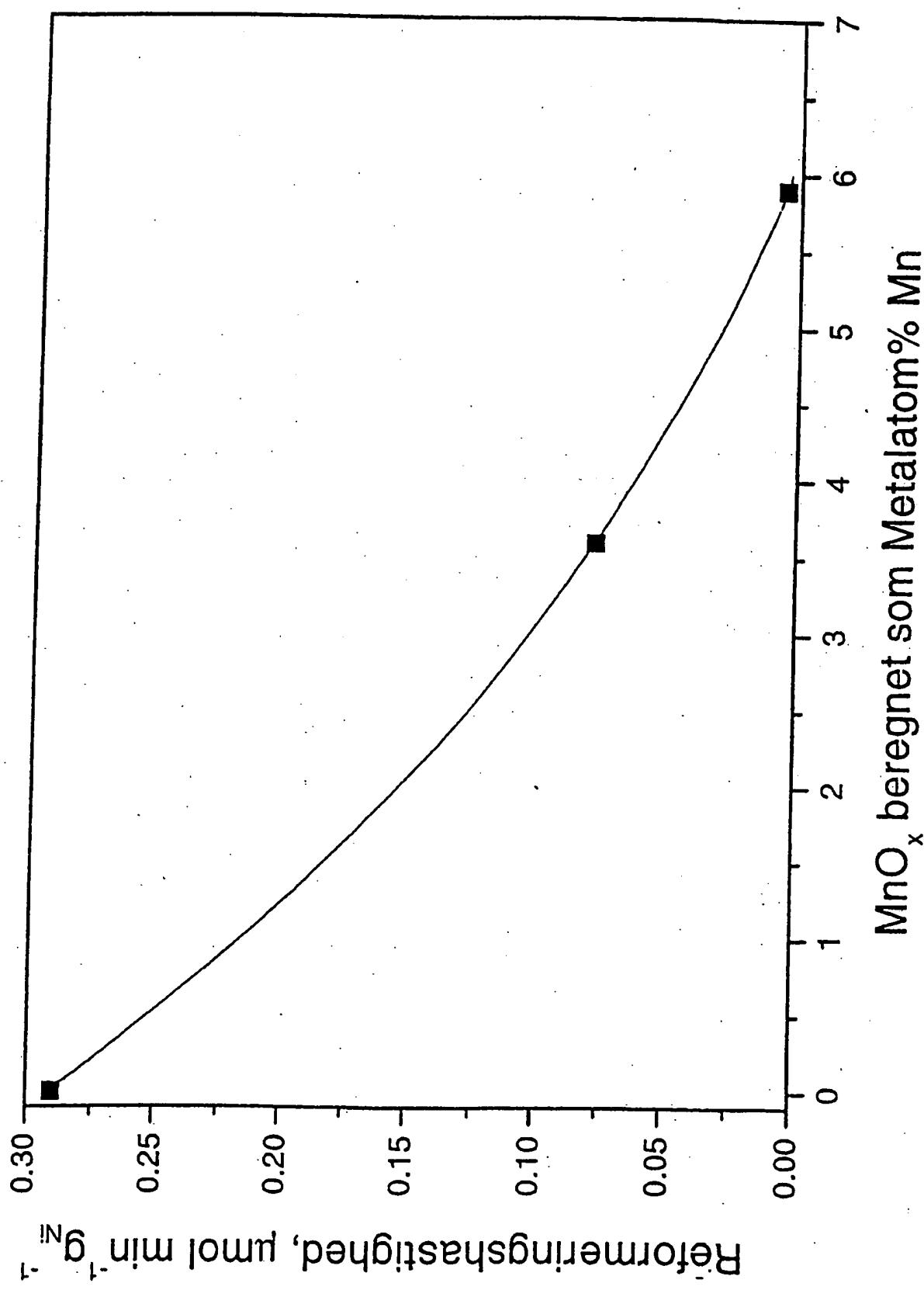


Fig 7

Modtaget PD
17 NOV. 1998



Modtaget PD
17 NOV. 1998

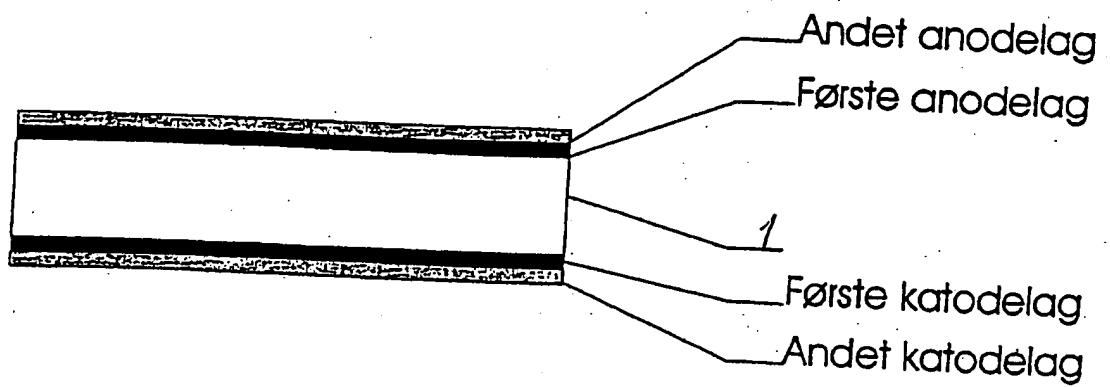


Fig 9

Modtaget PD

17 NOV. 1998

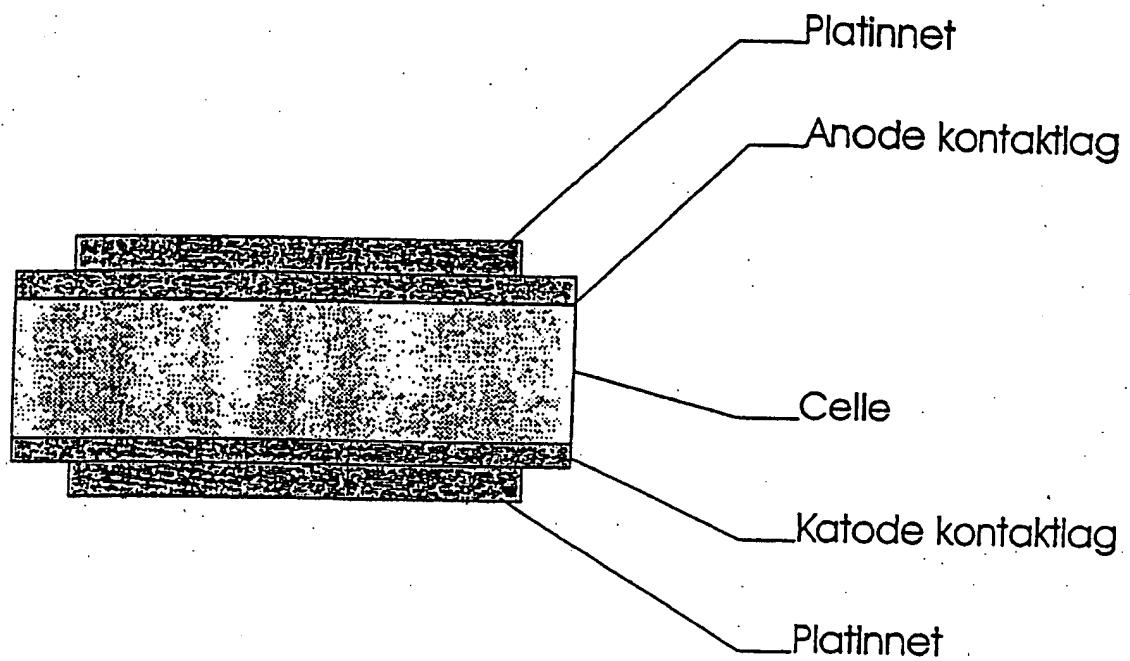


Fig 10

Modtaget PD

17 NOV. 1998

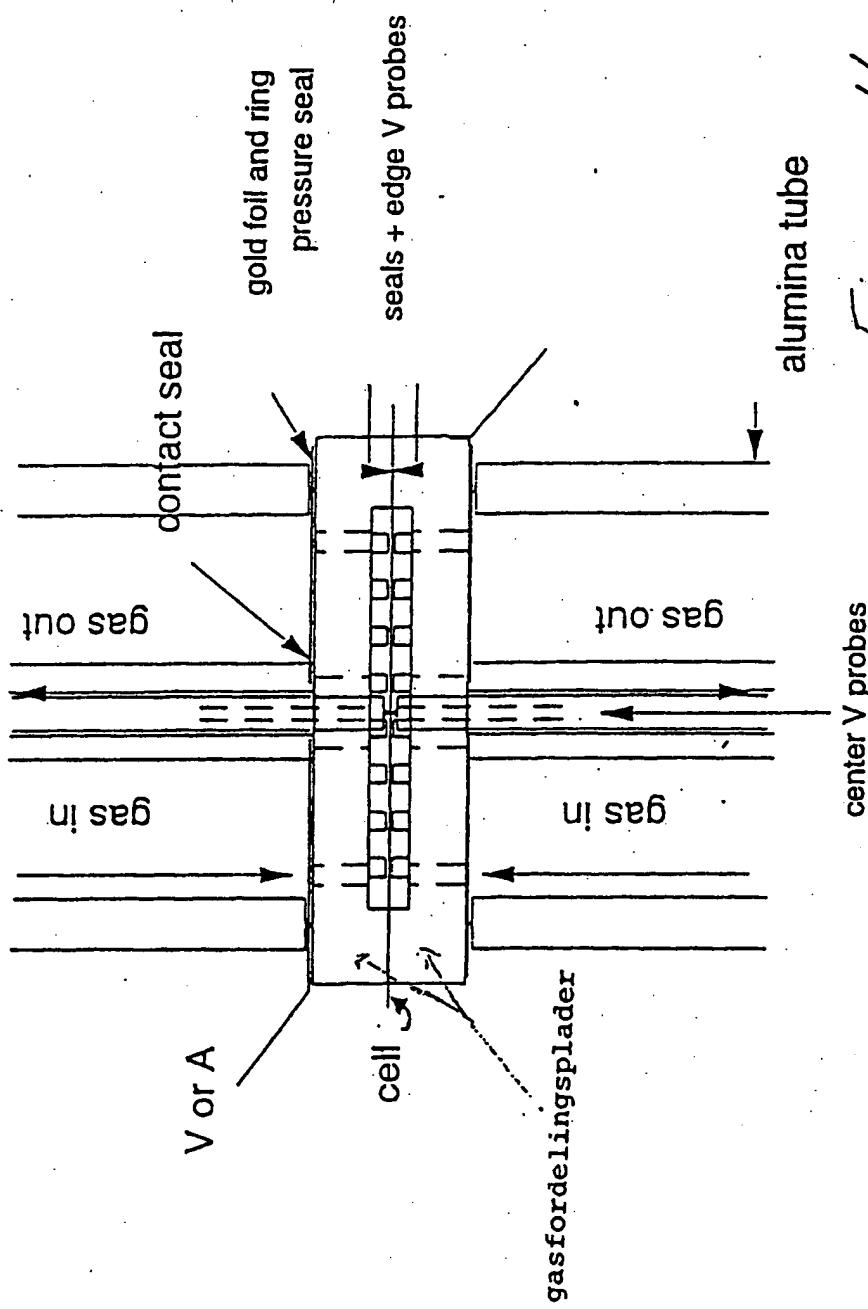
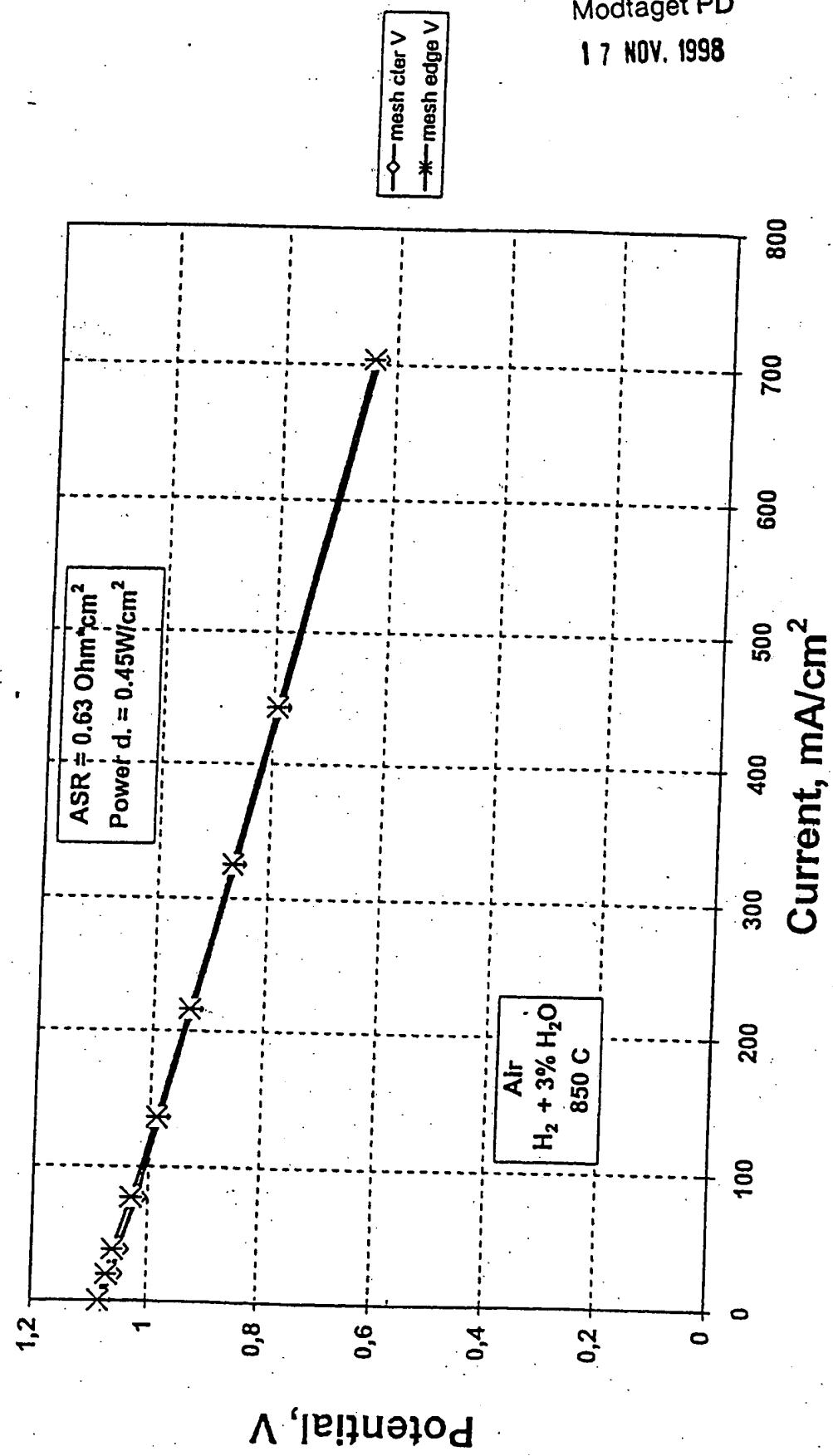


Fig. 11

Modtaget PD

17 NOV. 1998



12

Fig